

⑫ **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑰ Numéro de dépôt: 81420173.7

⑤① Int. Cl.³: C 25 C 3/28, C 25 C 7/06

⑱ Date de dépôt: 25.11.81

③① Priorité: 27.11.80 FR 8025505

⑦① Demandeur: **PECHINEY UGINE KUHLMANN**, 23, rue Balzac, F-75360 Paris Cedex 03 (FR)

④③ Date de publication de la demande: 09.06.82
Bulletin 82/23

⑦② Inventeur: **Armand, Marcel**, 2, allée de la Roseaie, F-38240 Meylan (FR)

⑧④ Etats contractants désignés: AT DE GB IT SE

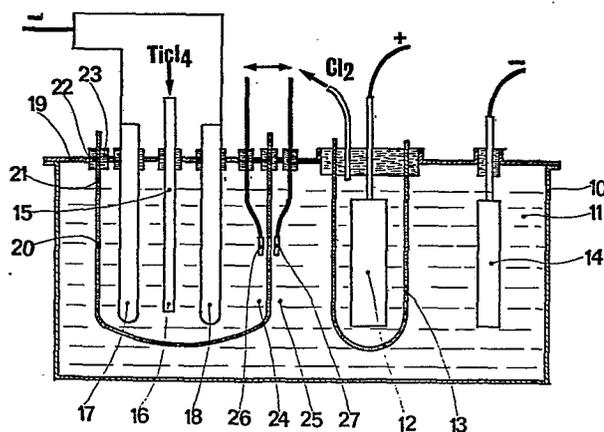
⑦④ Mandataire: **Givord, Jean-Pierre et al, PECHINEY UGINE KUHLMANN** 28, rue de Bonnel, F-69433 Lyon Cedex 3 (FR)

⑤④ **Nouveau dispositif et procédé pour l'alimentation en $TiCl_4$ des cellules d'électrolyse pour la préparation du titane.**

⑤⑦ Le dispositif et le procédé suivant l'invention concernent la préparation du titane par électrolyse en bain d'halogénures fondus.

Ce dispositif comporte un diaphragme poreux qui entoure une cathode d'alimentation permettant la réduction partielle du $TiCl_4$ introduit dans l'électrolyte.

L'intensité du courant qui traverse la cathode d'alimentation est réglée de façon à maintenir une chute de potentiel faible mais non nulle, à travers le diaphragme qui est isolé par rapport à la cathode d'alimentation.



EP 0 053 565 A1

NOUVEAU DISPOSITIF ET PROCÉDE POUR L'ALIMENTATION EN $TiCl_4$
DES CELLULES D'ELECTROLYSE POUR LA PREPARATION DU TITANE.

Le dispositif et le procédé qui font l'objet de l'invention concernent la préparation du titane par électrolyse en bain d'halogénures fondus. Ils concernent plus particulièrement le mode d'alimentation de la cellule en $TiCl_4$.

5

Plusieurs publications ont décrit des cellules d'électrolyse permettant la préparation du titane et comportant des dispositifs d'alimentation en continu en $TiCl_4$.

10 Les figures ci-après permettront de mieux comprendre les caractéristiques des dispositifs connus et celles du dispositif et du procédé qui font l'objet de l'invention.

Figure 1 : cellule d'électrolyse du type connu pour la préparation du titane.

15

Figure 2 : dispositif d'alimentation en $TiCl_4$ suivant l'invention, d'une cellule d'électrolyse pour la préparation du titane.

Dans le brevet FR 2.423.555, est décrite une cellule améliorée pour la préparation par électrolyse de métaux polyvalents et plus particulièrement pour la préparation du titane.

20

Dans cette cellule, un dispositif d'alimentation permet d'introduire de façon continue, au fur et à mesure de l'électrolyse, du tétrachlorure de titane dans un bain d'halogénures alcalins ou alcalinoterreux fondus.

25

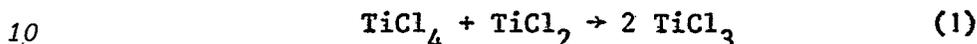
La figure 1 représente une telle cellule d'électrolyse du type décrit dans le FR 2.423.555 qui comporte une enveloppe métallique (1) contenant l'électrolyte fondu (2). Une anode (3) est placée à l'intérieur d'un compartiment anodique (4). Un diaphragme (5) sépare ce compartiment du reste de la cellule dans lequel se trouvent les cathodes de dépôt (6) et d'alimentation (7). Comme on le voit, la cathode d'alimentation (7) est de forme tubulaire. Elle est, par exemple, en toile métallique et reliée au pôle négatif d'une source de courant. Cette toile métallique peut être, par exemple, en acier au carbone ou en un autre métal tel que du nickel ou de l'acier inoxydable éventuellement revêtu de cobalt. Une alimentation en $TiCl_4$ est effectuée à l'intérieur de la cathode d'alimentation(7)

35

au moyen du tube (8) placé au voisinage de son axe. Ce tube est isolé par rapport à la cathode. Dans ces conditions, on constate que le $TiCl_4$ qui sort par l'orifice (9) du tube (8) est réduit au moins partiellement en sous-chlorure de titane qui se dissout dans le bain.

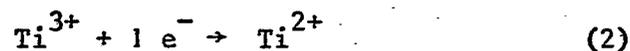
5

Le mécanisme de réduction de $TiCl_4$ n'est pas connu avec certitude. Suivant une théorie généralement admise, il se produit une première réaction entre le $TiCl_4$ gazeux et le $TiCl_2$ dissous dans le bain :



Puis, au cours d'une deuxième réaction, les ions Ti^{3+} formés par la réaction (1) diffusent dans l'électrolyte et viennent se réduire à la cathode d'alimentation suivant la réaction :

15



On voit que, si l'on désire obtenir la transformation de tout le $TiCl_4$ en $TiCl_2$, il faut théoriquement, en admettant un rendement des ampères de 100 %, que le courant I_1 qui traverse la cathode d'alimentation, soit égal à :

20

$$I_1 = 1/2 \frac{q}{1,772} \quad (3)$$

Dans cette relation (3), q est la masse de $TiCl_4$ introduite dans l'électrolyte en g/h et I_1 l'intensité du courant en ampères.

25

Dans le même temps, la cathode de dépôt (6) doit être traversée par un courant $I_2 = I_1$, afin de recueillir à chaque instant une quantité de titane correspondant à celle qui a été solubilisée. Le courant total I qui traverse l'anode est tel que :

30

$$I = I_1 + I_2$$

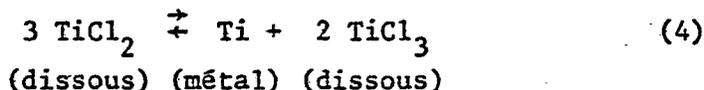
Dans ces conditions, on ne devrait observer aucun dépôt de titane sur la cathode d'alimentation. En fait, l'expérience montre que ce n'est pas le cas. En effet, du titane métallique se dépose sous forme de poudre très fine au voisinage de la cathode. Ce dépôt, qui forme avec l'électrolyte une sorte de boue, perturbe le fonctionnement de la cathode ; il est très difficile à extraire de la cellule et correspond à une perte

35

de rendement qui peut être importante.

Deux hypothèses, pratiquement équivalentes, peuvent rendre compte de ce comportement anormal :

5 - 1ère hypothèse : dans les conditions opératoires, $TiCl_2$ n'est stable qu'en présence d'une certaine quantité de $TiCl_3$, sinon il se dismute par déplacement vers la droite de la réaction équilibrée :



- 2ème hypothèse : la réduction de Ti^{3+} en Ti^{2+} ne s'effectue pas directement à la cathode par la réaction (2), mais par l'intermédiaire des réactions suivantes :



c'est-à-dire par la réaction (4) déplacée vers la gauche.

Dans les deux cas, le résultat final est le même : le passage d'une intensité $I_1 = 1/2 \frac{q}{1,772}$ ampères aboutit à un dépôt de titane, soit par dismutation d'une partie de $TiCl_2$ formé, soit par réduction incomplète du $TiCl_3$ par le titane métal déposé sur la cathode par la réaction (5) conformément à l'équilibre (4).

L'objet de l'invention est un dispositif permettant l'alimentation en $TiCl_4$ d'une cellule d'électrolyse pour la préparation du titane comportant au moins une cathode de dépôt et une cathode d'alimentation ; ce dispositif est un diaphragme métallique qui entoure la cathode d'alimentation et qui est isolé par rapport à celle-ci. De façon avantageuse, des électrodes de référence disposées de part et d'autre du diaphragme, sont reliées à un moyen de mesure de leur différence de potentiel.

Un autre objet de l'invention est un procédé d'alimentation d'une cellule d'électrolyse pour la préparation du titane, comportant au moins une cathode d'alimentation en $TiCl_4$ entourée d'un diaphragme isolé par rapport à elle, dans lequel on règle l'intensité du courant I_1 qui traverse la cathode d'alimentation de manière à maintenir une chute de potentiel

faible mais non nulle dans l'électrolyte qui imprègne le diaphragme. De façon avantageuse, ce réglage est effectué en asservissant l'intensité du courant qui traverse la cathode d'alimentation à la chute de potentiel dans l'électrolyte imprégnant le diaphragme ou à une variable liée
5 à cette chute de potentiel.

Grâce à ce dispositif et ce procédé, on réalise une régulation des teneurs en $TiCl_3$ et en $TiCl_2$ dissous à la cathode d'alimentation dans des proportions conformes à l'équilibre (4).

10

La figure 2 représente, à titre d'exemple non limitatif, un dispositif de cathode d'alimentation suivant l'invention.

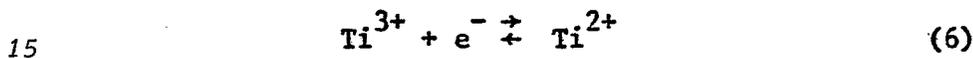
Ce dispositif est placé à l'intérieur d'une cellule (10) pour la préparation par électrolyse de titane à partir d'un électrolyte fondu (11).
15 Cette cellule comporte, comme celle de la figure 1, une anode (12) entourée d'un diaphragme (13) et, au moins, une cathode de dépôt (14). Seul le dispositif d'alimentation suivant l'invention est décrit de façon détaillée. Il comporte un tube (15) qui permet d'introduire le $TiCl_4$
20 qui sort dans l'électrolyte par l'orifice (16). La cathode d'alimentation est constituée de deux tiges en acier (17) et (18) disposées de part et d'autre du tube (15). Elles traversent le couvercle (19) de la cellule à travers des joints isolants et sont reliées au pôle négatif d'une source de courant non représentée.

25 Le diaphragme (20), qui constitue l'un des objets de l'invention, est réalisé en un métal présentant une tenue suffisante vis-à-vis de l'électrolyte dans les conditions de température où l'on opère. On peut faire appel, par exemple, à du nickel non allié, ou à des alliages à base de nickel ou encore à des aciers, de préférence inoxydables. Ce diaphragme
30 est raccordé à la partie supérieure au couvercle (19) de l'électrolyseur au moyen d'une paroi annulaire métallique étanche (21) qui est fixée au couvercle (19) par des joints annulaires isolants et étanches (22) et (23). La paroi annulaire (21) pénètre par sa partie inférieure dans l'électrolyte et fait ainsi obstacle à la circulation des gaz présents
35 au-dessus du niveau de l'électrolyte de part et d'autre du diaphragme (20). Le rôle essentiel de celui-ci est de faire obstacle à la diffusion du $TiCl_3$ formé suivant la réaction (2) par action de $TiCl_4$ sur $TiCl_2$, en dehors de l'espace délimité par ce diaphragme. De cette façon, la zone de l'électrolyte située au voisinage immédiat des tiges (17) et



(18), qui constituent la cathode d'alimentation, s'enrichit en $TiCl_3$, ce qui permet une redissolution très rapide du titane formé au contact de ces tiges par décharge des ions titane bivalents.

- 5 La structure du diaphragme (20) peut être réalisée, par exemple, sous forme d'une toile métallique telle qu'une toile de nickel, ou d'une feuille obtenue par frittage d'une poudre métallique, par exemple à base d'acier inoxydable, et présentant une porosité résiduelle suffisante.
- 10 L'expérience a montré qu'un tel diaphragme, réalisé par exemple en toile de nickel et isolé par rapport à la cathode d'alimentation, se comporte comme une électrode indicatrice de la réaction d'oxydo réduction :



Le potentiel de ce diaphragme (20) par rapport à l'électrolyte dans lequel il est plongé, peut se calculer par l'une des deux équations suivantes, en considérant soit le potentiel de la face interne de ce diaphragme par rapport à l'électrolyte (24) qui se trouve à l'intérieur de ce diaphragme, soit le potentiel de la face externe du même diaphragme par rapport à l'électrolyte (25) situé à l'extérieur de ce diaphragme.

Le potentiel de la face interne du diaphragme se calcule par la formule bien connue des électrochimistes :

$$25 \quad e_o^{Ti^{3+}/Ti^{2+}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1^{Ti^{3+}}}{a_1^{Ti^{2+}}} \quad (7)$$

30 Dans cette formule, $e_o^{Ti^{3+}/Ti^{2+}}$ représente le potentiel normal pour la réaction (6), et $a_1^{Ti^{3+}}$ et $a_1^{Ti^{2+}}$ représentent les activités respectives des ions Ti^{3+} et Ti^{2+} dans le volume d'électrolyte (24) contenu dans l'espace entouré par le diaphragme (20).

35 Le potentiel de la face externe du diaphragme (20) se calcule de façon identique par la réaction :

$$e_o^{Ti^{3+}/Ti^{2+}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2^{Ti^{3+}}}{a_2^{Ti^{2+}}} \quad (8)$$

Dans cette formule, $a_2^{Ti^{3+}}$ et $a_2^{Ti^{2+}}$ représentent les activités respectives des ions Ti^{3+} et Ti^{2+} dans l'électrolyte (25) avec lequel se trouve en contact la face externe du diaphragme (20).

5 Du fait de la présence de Ti métal sur la cathode de dépôt (14), l'électrolyte (25) est en équilibre avec le titane métal conformément à l'équilibre (4) et l'on peut également écrire :

$$10 \quad e_o^{Ti^{3+}/Ti^{2+}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2^{Ti^{3+}}}{a_2^{Ti^{2+}}} = e_o^{Ti^{2+}/Ti^0} + \frac{RT}{2F} \ln a_2^{Ti^{2+}}$$

où $e_o^{Ti^{2+}/Ti^0}$ représente le potentiel normal de la réduction des ions Ti^{2+} à l'état métallique, les autres paramètres de l'équation étant déjà définis plus haut. Cette relation montre que, pour une teneur donnée en
15 titane dissous dans l'électrolyte (25) ce potentiel est déterminé.

La cellule étant alimentée avec un courant $I = I_1 + I_2$, la cathode d'alimentation avec un courant I_1 et un débit de $TiCl_4$, $q = 1,772 I$, la cathode de dépôt avec un courant I_2 , on observe que, suivant l'intensité
20 du courant I_1 , trois situations peuvent se présenter :

a) l'intensité I_1 est choisie de manière à ce que $\frac{a_1^{Ti^{3+}}}{a_1^{Ti^{2+}}}$ reste constant

et conforme à la valeur d'équilibre de la réaction (4) c'est-à-dire
25 égal à $\frac{a_2^{Ti^{3+}}}{a_2^{Ti^{2+}}}$; on observe alors une simple réduction des ions Ti^{3+}

à l'état Ti^{2+} à la cathode d'alimentation à l'exclusion de tout dépôt métallique, les potentiels de part et d'autre du diaphragme restent
30 inchangés et égaux, et un courant électronique égal à I_1 s'établit dans les portions métalliques du diaphragme entraînant la réduction des ions Ti^{2+} à l'état métallique sur la face externe du diaphragme et l'oxydation en quantité équivalente des ions Ti^{2+} à l'état Ti^{3+} sur la face interne ; cependant, simultanément, l'alimentation en
35 $TiCl_4$ entraîne l'apparition d'un flux d'électrolyte (24) à travers le diaphragme qui entraîne le $TiCl_3$ ainsi formé vers la face externe du diaphragme, où il réagit sur le Ti déposé en redonnant du $TiCl_2$.

- b) l'intensité I_1 est choisie à une valeur supérieure à la précédente ; un excès de $TiCl_2$ est produit à la cathode d'alimentation, une partie de cet excès est réduite directement à l'état métallique sur cette cathode, et le reste se dissout dans l'électrolyte (24) conformément à l'équilibre (4) en donnant naissance à des particules de Ti très fines qui forment avec l'électrolyte une sorte de boue ;

le rapport $\frac{a_{Ti^{3+}}}{a_{Ti^{2+}}}$ reste ainsi inchangé, ainsi que les potentiels de part et d'autre du diaphragme. Le courant I_1 passe toujours par voie électronique avec, comme conséquence, le dépôt de titane métallique sur la face externe et formation en quantité équivalente d'ions Ti^{3+} sur la face interne ; cependant, le $TiCl_3$ en excès ainsi formé est à son tour immédiatement réduit à l'état de $TiCl_2$ par les boues de titane métallique en suspension dans l'électrolyte (24), le flux d'électrolyte (24) traversant le diaphragme ne contient plus alors assez de $TiCl_3$ pour redissoudre le titane métallique sur la surface externe du diaphragme qui se colmate progressivement.

- c) l'intensité I_1 est choisie à une valeur inférieure à celle qui a été choisie en a) : un excès de $TiCl_3$ non réduit à la cathode reste dissous dans l'électrolyte, et le terme $\frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Ti^{3+}}}{a_{Ti^{2+}}}$ diminue en valeur

absolue, une chute de potentiel $\frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Ti^{3+}}}{a_{Ti^{2+}}} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Ti^{3+}}}{a_{Ti^{2+}}}$ apparaît dans l'électrolyte, imprégnant le diaphragme qui est alors parcouru par un courant ionique, ce qui entraîne une diminution du courant électronique dans les parties métalliques du diaphragme ; le dépôt de titane métallique sur la surface externe du diaphragme, qui résulte du passage de ce courant, diminue et ce dépôt est complètement redissous par le flux d'électrolyte (24) traversant le diaphragme par suite de l'alimentation en $TiCl_4$; du $TiCl_3$ en excès diffuse dans le bain (25). Cependant, étant donné l'importance du volume du bain (25) par rapport à celui du bain (24), la présence de ce $TiCl_3$ en excès ne modifie pas sensiblement le potentiel de la face externe du diaphragme, mais il vient se réduire au contact de la cathode de

dépôt, ce qui diminue le rendement de la cellule.

En définitive, c'est le cas n°1 qui répond aux meilleures conditions de fonctionnement de la cellule, la solution, et c'est là l'objet de l'invention, consiste à régler le courant I_1 de façon à ce qu'il existe une chute de potentiel aussi faible que possible, mais non nulle, dans le bain imprégnant le diaphragme. La porosité de celui-ci n'est pas critique. Elle doit être suffisamment grande pour ne pas freiner exagérément le flux d'électrolyte qui traverse le diaphragme. Elle doit être suffisamment faible pour permettre la détection facile d'une chute de potentiel dans l'électrolyte imprégnant le diaphragme.

La mesure exacte de cette chute de potentiel est relativement difficile à réaliser. Il est par contre possible de mesurer une valeur très proche de cette différence de potentiel en disposant de part et d'autre du diaphragme, mais sans contact avec celui-ci, deux électrodes de références, par exemple des électrodes sensibles aux ions chlorés (26) et (27) telles que des électrodes Ag/AgCl plongées dans l'électrolyte : les extrémités de ces électrodes traversent le couvercle de la cellule par des joints isolants et sont reliées à un moyen de mesure de la différence de potentiel qui servira à piloter le courant I_1 ou ce qui revient au même, le rapport I_2/I_1 .

D'autres méthodes de mesure de cette différence de potentiel peuvent être utilisées pour la réalisation du dispositif ou du procédé suivant l'invention, qui ne sortent pas du domaine de l'invention.



1. Nouveau dispositif permettant l'alimentation en $TiCl_4$ d'une cellule d'électrolyse pour la préparation du titane, caractérisé en ce qu'il comporte au moins une cathode d'alimentation entourée d'un diaphragme métallique isolé par rapport à celle-ci.

5

2. Nouveau dispositif suivant revendication 1, caractérisé en ce qu'il comporte des électrodes de référence disposées de part et d'autre du diaphragme et reliées à un moyen de mesure de leur différence de potentiel.

10

3. Procédé d'alimentation d'une cellule d'électrolyse pour la préparation du titane dans lequel au moins une cathode d'alimentation en $TiCl_4$ est entourée d'un diaphragme isolé par rapport à celle-ci, caractérisé en ce que l'on règle l'intensité du courant qui traverse la cathode d'alimentation, de manière à maintenir une chute de potentiel faible mais non nulle dans l'électrolyte qui imprègne le diaphragme.

15

4. Procédé suivant revendication 3, caractérisé en ce que l'intensité du courant qui traverse la cathode d'alimentation en $TiCl_4$ est asservie à la chute de potentiel dans l'électrolyte imprégnant le diaphragme ou à une variable liée à cette chute de potentiel.

20

5. Procédé suivant revendication 3 ou 4, caractérisé en ce que l'intensité du courant qui traverse la cathode d'alimentation est asservie à la différence de potentiel mesurée entre des électrodes de référence, placées de part et d'autre du diaphragme.

25

fig.1

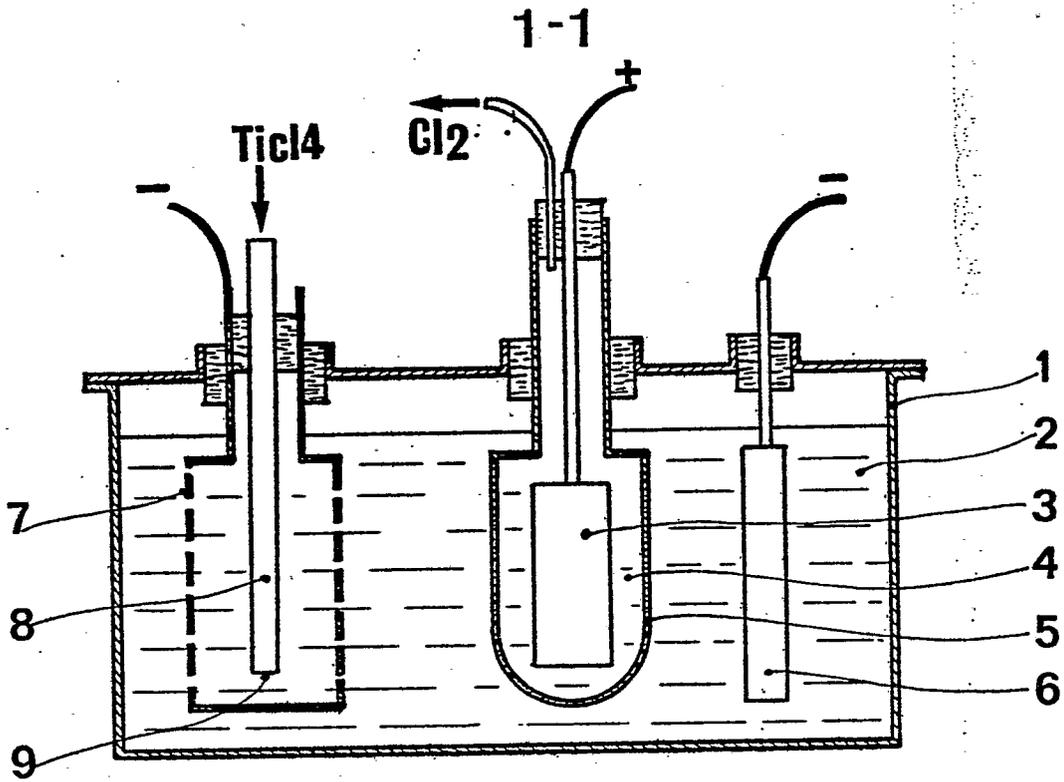
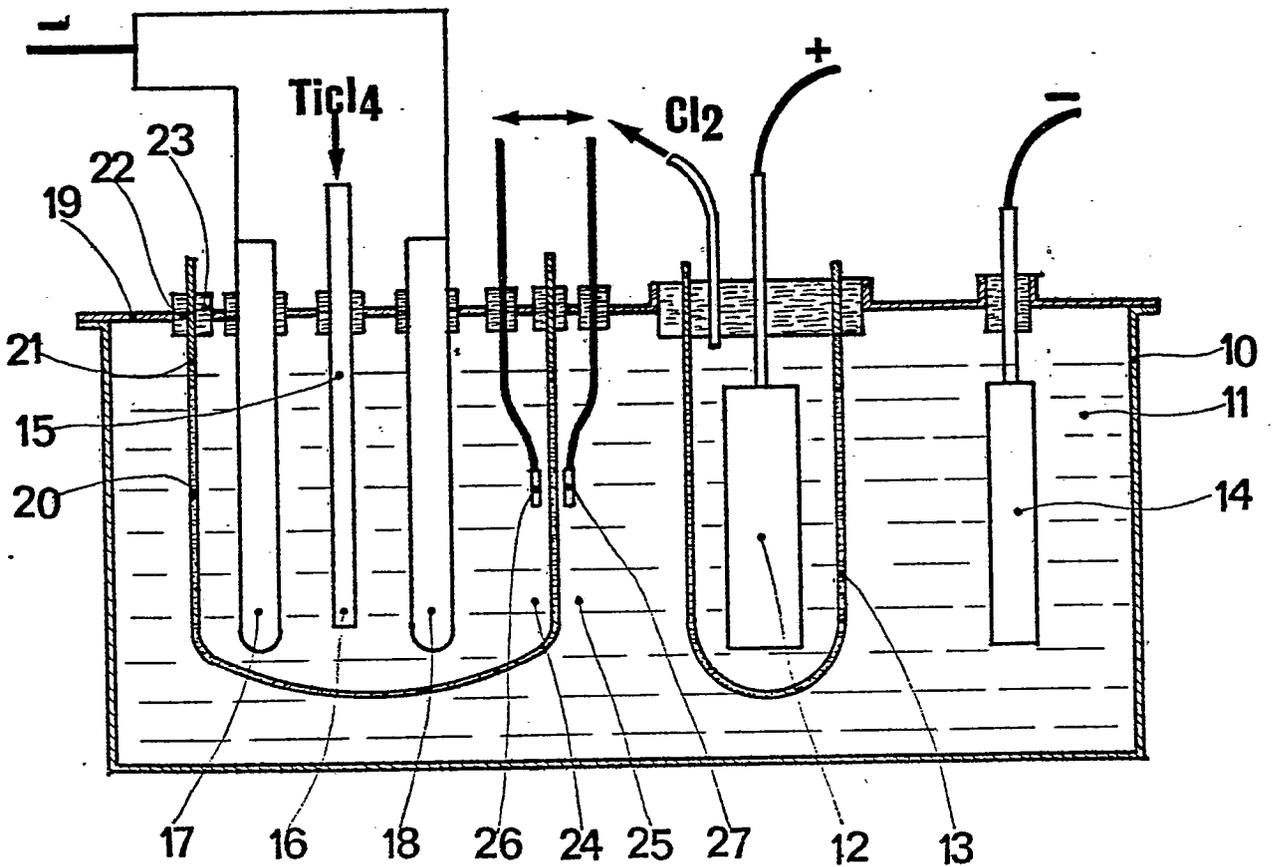


fig.2





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0053565

Numéro de la demande

EP 81 42 0173

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. ³)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	
A	<p><u>US - A - 4 219 401 (D.R. JOHNSON)</u></p> <p>* colonne 1, lignes 39 à 68 *</p> <p>--</p>	1	C 25 C 3/28 7/06
A	<p><u>US - A - 2 760 930 (M.B. ALPERT)</u></p> <p>* colonne 8, lignes 9 à 32 *</p> <p>-----</p>	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. ³)
			C 25 C 3/28 3/26 7/06
			CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES
			<p>X: particulièrement pertinent à lui seul</p> <p>Y: particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie</p> <p>A: arrière-plan technologique</p> <p>O: divulgation non-écrite</p> <p>P: document intercalaire</p> <p>T: théorie ou principe à la base de l'invention</p> <p>E: document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date</p> <p>D: cité dans la demande</p> <p>L: cité pour d'autres raisons</p>
			&: membre de la même famille, document correspondant
<p>X Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications</p>			
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
La Haye		10-02-1982	GROSELLER